

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ В ИНСТИТУТЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

В.Н.Стрекаловский

620219, г.Екатеринбург, ул.С.Ковалевской 20

Институт электрохимии был образован в 1959 году в рамках Уральского филиала Академии Наук СССР. Естественно, что вместе с рождением нового института появилась и аналитическая группа. Первыми руководителями группы были Г.В.Буров (1959 - 1963) и Л.Д.Южина (1963 - 1965). Первым аналитиком классического направления аналитической химии стала И.А.Шерстобитова - выпускница горно-металлургического техникума, который активно готовил и готовит кадры аналитиков для производства. С 1965 года сначала группой, а затем лабораторией бессменно руководит к.т.н. В.Н.Стрекаловский

В соответствии с основными направлениями исследований Института в области высокотемпературной электрохимии с участием солевых и твердых электролитов, перед аналитиками ежедневно ставятся разнообразные задачи контроля состава вещества. В широком понимании - это определение элементного состава, установление окислительного состояния элементов, выяснение фазового и молекулярного состава продуктов исследований, распределения элементов по поверхности и глубине. Ассортимент предмета анализа практически неограничен: продукты электролиза, коррозии, электроосаждения, образований на границах электрод-электролит, синтеза многообразных (оксидных, нитридных, катионных, протонных) твердых электролитов и т.д.

Естественно, что в академическом институте, где объекты исследования, как правило, часто меняются, необходимо определение практически

всех элементов таблицы Менделеева. Часто приходится работать с единичными пробами и очень малыми количествами вещества. Ответственность аналитиков значительно возрастает при анализе продуктов, полученных в результате длительных экспериментов (сотни часов) в особых условиях. В ряде случаев необходим анализ «in situ».

Любой заказчик хочет получить быстрый и безошибочный ответ на вопрос о том, что у него получается. Поэтому мечта аналитика-организатора сродни чаяниям алхимиков - найти универсальный метод! Мы прекрасно понимаем, что его нет и быть не может, следствием чего является большое число современных аналитических методов, позволяющих в комплексе решать все многообразие возникающих задач. Однако, и мысль человека не стоит на месте и целый ряд вопросов в настоящее время можно решать более эффективно, по сравнению с классическими химическими и физико-химическими методами.

Так, методы атомно-абсорбционной (AAS) и эмиссионной с индуктивной плазмой - (ICP-OES) спектроскопии позволяют быстро определять более 60 элементов периодической системы. Именно поэтому они взяты нами за основу при количественном анализе основных и примесных элементов. Это позволяет нам быстро и надежно проводить многоэлементный анализ самых разнообразных объектов при минимальном объеме работ по пробоподготовке, которая сводится к переводу пробы в раствор с последующим (в случае необходимости) выяснением влияния

Стрекаловский Виктор Николаевич - заведующий лабораторией аналитического контроля Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Старший научный сотрудник. Область научных интересов - фазовый состав и дефекты сложных оксидов, исследование методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Соавтор монографии «Оксиды с примесной разупорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения» и более 200 научных публикаций. За успехи в области внедрения современных методов аналитического контроля в 1997 году награжден медалью к ордену «За заслуги перед Отечеством» 2-ой степени.

основы на результаты определения индивидуальных элементов. Внедрение этих методов резко сократило время выполнения анализов, разнообразило возможности решаемых задач, позволило обратить внимание на метрологические аспекты работы (прослеживаемость результатов, соответствие ГОСТовским значениям), сопоставить результаты AAS и ICP-OES методов.

Так, методом ICP-OES сейчас достаточно просто решаются такие вопросы, как определение 19-23 элементов-примесей в воде, металлических тантале и ниобии, оксидах урана. Определены чувствительные линии тория и редкоземельных элементов, наиболее свободные от наложений, при анализе смесей этих элементов в их хлоридных плавах. Улучшены пределы обнаружения мышьяка и селена в воде гидридным методом с индуктивной плазмой (Se - на уровне предельно допустимых концентраций - 0,001 мг/л, As - в 10 раз ниже ПДК). Изучено влияние солянокислой и карбонатной сред на величину атомной абсорбции при определении Fe, Mn, Cu в плавах карбонатов и водах различного происхождения.

Показано, что при использовании трехщелевой горелки при определении Ag, Cu, Fe, Mn, Ni, Cd, Pb, Hg, Sb, Se, щелочных и других легколетучих элементов в пламени пропан-воздух пределы обнаружения в 1,5 - 3 раза ниже, чем в случае воздушно-ацетиленового пламени при меньших расходах газа. Щелочноземельные элементы, Cr, Pt, Pd лучше определяются в пламени закись азота - ацетилен с однощелевой горелкой. При этом пределы обнаружения ниже, а матричные помехи меньше, чем в пламени воздух - ацетилен. Труднолетучие элементы лучше определяются в пламени закись азота - ацетилен. Таким образом, в текущей работе необходимо разумное варьирование пламен. Появилось время для укрепления связей аналитиков с исследователями лабораторий-заказчиков, что приводит к повышению качества исследований, проводимых в Институте.

Главным специалистом этого направления работ является Н.И.Москаленко, кандидат химических наук, защитивший диссертацию «Исследование и разработка спектральных и микроспектральных методов анализа продуктов коррозионного и электрохимического взаимодействия различных материалов с расплавами солей щелочных металлов».

Все подготовительные работы ведутся в группе пробоподготовки под руководством научного сотрудника Н.Г.Молчановой, которая в совершенстве владеет всем арсеналом классической аналитической химии, сумела освоить спектральные методы и продолжает работать в области фазового химического анализа сложных

галогенидно-оксидных систем. На ее счету тысячи элементопределений, ряд авторских свидетельств, в том числе нашедших применение на производстве, работы метрологического плана.

Высокая производительность этих методов, на наш взгляд, делает нецелесообразным их использование в рамках одной лаборатории, поэтому нами давно предложено использование такого оборудования в рамках его коллективного применения - уже много лет работаем вместе с ИХТТ УрО РАН, выполняем анализы для других институтов отделения, вузов и учреждений Урала. Так, в 1984 году список организаций, сотрудничающих с нами, включал 66 наименований.

Большое внимание в Институте уделяется вопросам фазового анализа. Рентгенофазовый анализ осуществляется в настоящее время на дифрактометре ДРОН-3 с автоматизированной системой обработки результатов при наличии широкой базы данных по структуре неорганических веществ. Задачи фазового анализа активно решаются при участии кандидатов химических наук З.С.Мартемьяновой и Б.Д.Антонова.

Стоит отметить, что в институте выполнены высокотемпературные рентгенографические исследования: при температурах до 1500°C изучалось взаимодействие оксидов ZrO_2 с окислами щелочно- или редкоземельных элементов, а также стабильность образующихся в этих системах кубических твердых растворов по отношению к добавкам третьих оксидов (В.Н.Стрекаловский). Б.Д.Антоновым изучалась структура расплавленных солей индивидуальных и смешанных галогенидов щелочных элементов непосредственно в расплавах и защищена диссертация «Рентгенографическое исследование структуры расплавленных галогенидов щелочных металлов». Эти исследования позволяют глубже понять механизм взаимодействия в сложных оксидных и галогенидных системах с учетом как возможного образования промежуточных продуктов, так и полиморфизма.

Появление новых технологий синтеза с участием карбонатов, нитратов, фосфатов, металлоорганических соединений заставляет все чаще решать задачи определения вышеуказанных молекулярных группировок. Это достигается с помощью метода лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света на приборе Mikrosonde MOLE (Jobin Ivon, France) с возможностью макро- и микроанализа. Метод нашел широкое применение при исследовании неорганических веществ. На уникальном приборе выполняет оригинальные исследования кандидат технических наук Э.Г.Вовкотруб.

Отработанные методические приемы анализа реакционноспособных веществ, чувствительных к воздействию влаги и кислорода атмос-

феры позволили выполнить большой цикл исследований молекулярных группировок в сложных металл-галогенидных системах. Так, показано, что при взаимодействии $TaCl_5$ с дихлоридами переходных металлов (Fe, Ni, Cu, Mn) в продуктах реакции в небольших количествах образуются комплексные хлоридные анионы $[TaCl_6]^{2-}$, которые сохраняются в быстроохлаждаемых водных растворах в атмосфере паров пентахлорида. Группировки эти малоустойчивы и исчезают, например, при попытках отогнать при пониженных давлениях свободный пентахлорид тантала.

Оригинальные результаты получены этим методом при исследовании взаимодействия оксидов с целью получения твердых растворов со структурным типом флюорита в системах на основе ZrO_2 или Bi_2O_3 с добавками полутроаоксидов иттрия и эрбия. На большом числе примеров показано, что классические правила отбора линий в спектрах КР в случае образования твердых растворов с указанным структурным типом не соблюдаются, что может быть связано с наличием дефектов в кислородной подрешетке и различным их поведением в каждой индивидуальной системе. Существенная разница в спектрах исходных оксидов и образующихся продуктов позволяет использовать метод для фазового анализа оксидной керамики (В.Н.Стрекаловский, Э.Г.Вовкотруб).

Для выяснения механизма и деталей его в различных процессах, состава образующихся продуктов в виде покрытий, продуктов электрокристаллизации, коррозии и т.д., распределения их по глубине и поверхности используются методы рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии (В.Г.Зырянов, А.А.Панкратов) на микроанализаторе «Камебакс» (Jobin Ivon, France).

Этим методом изучалось взаимодействие сталей с расплавами карбонатов щелочных металлов, распределение Al, Cr, В в сталях, Mn в сплаве ВТ-1, Pd в Fe, состав покрытий манганитов на твердых электролитах. Отработана методика количественного микроанализа массивных и пле-

ночных образцов вольфрамовых бронз. Для анализа непроводящих образцов исследовалось влияние проводящего покрытия на интенсивность аналитических линий. Тщательно изучена морфология монокристаллических осадков W, соосаженных на различных гранях монокристалла Mo, волокнистых металлов, композитных материалов, иглы диоксида урана, продукты на границах электрод - электролит.

Кандидат физико-математических наук В.Г.Зырянов, защитивший диссертацию на тему: «Рентгеновские эмиссионные спектры и структура энергетических полос меди, цинка, алюминия и некоторых их сплавов» является соавтором научного открытия «Явление образования сложных оксидных фаз переменного состава в порах спеченных сталей», что было бездоказательным без использования рентгеноспектрального микроанализа!

В настоящее время в практику работы внедряются методы Оже- и рентгеноэлектронной спектроскопии. Большое внимание уделяется пропаганде нового в области аналитического контроля. В лаборатории стажировались сотрудники других научных учреждений, выполняли курсовые и дипломные проекты студенты УГТУ - УПИ, УрГУ, систематически проводятся экскурсии студентов и школьников для знакомства с современным оборудованием. Сотрудники, работающие в области аналитического контроля, являются соавторами многих научных статей, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах, авторских свидетельств, принимали участие в международных, всесоюзных и всероссийских конференциях.

Можно смело сказать, что от традиционного для аналитиков «рутинного анализа» лаборатория постепенно переходит к планомерному комплексному изучению состава и структуры вещества на современном уровне. В целом, перечисленный комплекс выполненных аналитических работ является достойным вкладом в успехи Института, отмечающего свое сорокалетие.

* * * * *